

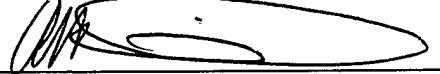


4

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the U.S. Postal Service as first class mail in an envelope addressed to Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231 on December 21, 2001.


Alex Martinez

Applicant : Ho-Jin Kweon, et al.
Application No. : 09/966,572
Filed : September 25, 2001
Title : POSITIVE ACTIVE MATERIAL FOR RECHARGEABLE LITHIUM BATTERIES AND METHOD OF PREPARING SAME
Grp./Div. : 1745
Examiner : N/A
Docket No. : 47227/DBP/Y35

LETTER FORWARDING CERTIFIED
PRIORITY DOCUMENTS

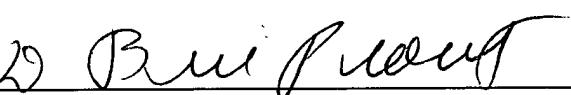
Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Post Office Box 7068
Pasadena, CA 91109-7068
December 21, 2001

Commissioner:

Enclosed is a certified copy of Korea Patent Application No. 2000-56245, which was filed on September 25, 2000, and Korea Patent Application No. 2001-36766, which was filed on June 26, 2001, the priority of which is claimed in the above-identified application.

Respectfully submitted,
CHRISTIE, PARKER & HALE, LLP

By 
D. Bruce Prout
Reg. No. 20,958
626/795-9900

DBP/aam

Enclosure: Certified copy of patent applications

AAM PAS403218.1--12/19/01 3:46 PM



대한민국 특허청
KOREAN INDUSTRIAL
PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Industrial
Property Office.

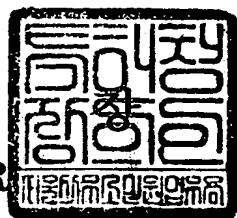
출원번호 : 특허출원 2000년 제 56245 호
Application Number

출원년월일 : 2000년 09월 25일
Date of Application

출원인 : 삼성에스디아이 주식회사
Applicant(s)

2000 년 12 월 13 일

특허청
COMMISSIONER



【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0001
【제출일자】	2000.09.25
【발명의 명칭】	리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 그의 제조 방법
【발명의 영문명칭】	POSITIVE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND METHOD OF PREPARING METHOD
【출원인】	
【명칭】	삼성에스디아이 주식회사
【출원인코드】	1-1998-001805-8
【대리인】	
【성명】	김원호
【대리인코드】	9-1998-000023-8
【포괄위임등록번호】	1999-065833-7
【대리인】	
【성명】	김은진
【대리인코드】	9-1998-000134-0
【포괄위임등록번호】	2000-041944-2
【발명자】	
【성명의 국문표기】	권호진
【성명의 영문표기】	KWEON, Ho Jin
【주민등록번호】	640516-1047719
【우편번호】	330-300
【주소】	충청남도 천안시 성성동 508번지
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	서준원
【성명의 영문표기】	SUH, Jun Won
【주민등록번호】	691007-1011416
【우편번호】	330-300
【주소】	충청남도 천안시 성성동 508번지
【국적】	KR

1020000056245

2000/12/1

【발명자】

【성명의 국문표기】 정원일

【성명의 영문표기】 JUNG, Won Il

【주민등록번호】 700605-1057713

【우편번호】 330-300

【주소】 충청남도 천안시 성성동 508번지

【국적】 KR

【심사청구】 청구

【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사 를 청구합니다. 대리인
김원호 (인) 대리인
김은진 (인)

【수수료】

【기본출원료】 20 면 29,000 원

【가산출원료】 13 면 13,000 원

【우선권주장료】 0 건 0 원

【심사청구료】 9 항 397,000 원

【합계】 439,000 원

【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

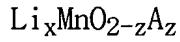
【요약】

본 발명은 리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 그의 제조 방법에 관한 것으로서, 상기 양극 활물질은 하기 화학식 1 내지 14로부터 선택되는 화합물을 포함하는 코어 및 상기 코어 위에 하나 이상 형성된 금속 산화물 층을 포함하며, 상기 금속은 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga 및 B으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 금속인 활물질이다.

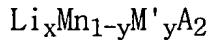
[화학식 1]



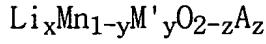
[화학식 2]



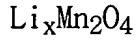
[화학식 3]



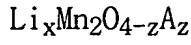
[화학식 4]



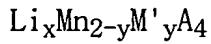
[화학식 5]



[화학식 6]



[화학식 7]



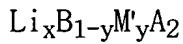
[화학식 8]



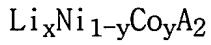
[화학식 9]



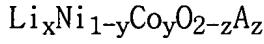
[화학식 10]



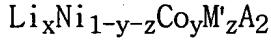
[화학식 11]



[화학식 12]



[화학식 13]



[화학식 14]



(상기 식에서, $0.95 \leq x \leq 1.1$, $0.01 \leq y \leq 0.1$, $0.01 \leq z \leq 0.5$, $0.95 \leq x' \leq 1$, $0.01 \leq y' \leq 0.5$, $0.01 \leq z' \leq 0.1$, $0.01 \leq \alpha \leq 0.5$ 이고, M' 은 Al , Cr , Mn , Fe , Mg , La , Ce , Sr 및 V 로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란타나이드

금속 중 하나 이상의 금속이고, M은 Al, Cr, Co, Mg, La, Ce, Sr 및 V로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란타나이드 금속 중 하나 이상의 금속이며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되고, B는 Ni 또는 Co이다.)

【대표도】

도 1

【색인어】

다중층, 금속산화물, 양극활물질, 리튬이차전지

【명세서】**【발명의 명칭】**

리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 그의 제조 방법{POSITIVE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND METHOD OF PREPARING METHOD}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 실시예 1과 비교예 1의 방법으로 제조된 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 DSC(differential scanning calorimetry) 결과를 나타낸 그래프.

도 2는 본 발명의 실시예 4와 비교예 1의 방법으로 제조된 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 DSC(differential scanning calorimetry) 결과를 나타낸 그래프.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

- <3> [산업상 이용 분야]
- <4> 본 발명은 리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 그의 제조 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 열적 안정성이 우수한 리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.
- <5> [종래 기술]
- <6> 리튬 이차 전지는 가역적으로 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 가능한 물질을 양극 및 음극으로 사용하고, 상기 양극과 음극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시켜 제조하며, 리튬 이온이 양극 및 음극에서 삽입/탈리될 때의 산화, 환원 반응에 의하

여 전기 에너지를 생성한다.

<7> 리튬 이차 전지의 음극 활물질로는 리튬 금속을 사용하였으나, 리튬 금속을 사용할 경우 덴드라이트(dendrite)의 형성으로 인한 전지 단락에 의해 폭발 위험성이 있어서 리튬 금속 대신 비정질 탄소 또는 결정질 탄소 등의 탄소계 물질로 대체되어 가고 있다. 특히, 최근에는 탄소계 물질의 용량을 증가시키기 위하여 탄소계 물질에 보론을 첨가하여 보론 코팅된 그라파이트(BOC)를 제조하고 있다.

<8> 양극 활물질로는 칼코게나이드(chalcogenide) 화합물이 사용되고 있으며, 그 예로 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$), LiMnO_2 등의 복합 금속 산화물들이 연구되고 있다. 상기 양극 활물질 중 LiMn_2O_4 , LiMnO_2 등의 Mn계 양극 활물질은 합성하기도 쉽고, 값이 비교적 싸며, 환경에 대한 오염도 적어 매력이 있는 물질이기는 하나, 용량이 작다는 단점을 가지고 있다. LiCoO_2 는 양호한 전기 전도도와 높은 전지 전압 그리고 우수한 전극 특성을 보이며, 현재 Sony사 등에서 상업화되어 시판되고 있는 대표적인 양극 활물질이나, 가격이 비싸다는 단점을 내포하고 있다. LiNiO_2 는 위에서 언급한 양극 활물질 중 가장 값이 싸며, 가장 높은 방전 용량의 전지 특성을 나타내고 있으나 합성하기가 어려운 단점을 안고 있다.

<9> 이 중에서 양극 활물질로는 LiCoO_2 가 주로 사용되며, 최근 Sony에서 Al_2O_3 를 약 1 내지 5 중량% 도핑한 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ 를 개발하였으며, AT&T에서는 SnO_2 를 도핑한 LiCoO_2 를 개발하였다. 또한, 본 출원인도 LiCoO_2 의 표면에 금속-알콕사이드 용액을 사용하여 코팅한 후 열처리하여 표면 구조 및 성질이 변형된 고성능 LiCoO_2 분말 개발에 관한 발명을 기출원하였다.

<10> 상술한 양극 및 음극 활물질로 구성된 리튬 이차 전지는 사용하는 세퍼레이터와 전

해질의 종류에 따라 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지 및 리튬 폴리머 전지로 분류할 수 있다. 리튬 이온 전지는 세퍼레이터로 다공성 폴리프로필렌/폴리에틸렌 필름을 사용하며, 전해질로는 리튬염이 용해된 카보네이트 계열의 유기 용매를 사용하는 전지를 말한다. 리튬 이온 폴리머 전지는 전해질로 다공성 SiO_2 등과 폴리비닐리텐·플루오라이드 계열의 폴리머 기재에 상기 유기 용매를 함침(impregnation)시킨 것을 사용하며, 이 전해질이 세퍼레이터의 역할도 하므로, 별도의 세퍼레이터를 사용할 필요는 없다. 또한, 리튬 폴리머 전지는 전해질로 순수한 리튬 이온 도전성을 갖는 SO_2 계열의 무기 물질 또는 유기 물질을 사용하는 전지를 말한다.

<11> 상기 구성의 리튬 이차 전지의 형태로는 원통형, 각형 또는 코인형 등이 있다. 원통형 전지는 리튬 이온 이차 전지를 예로 들어 설명하면, 양극, 음극과 세퍼레이터를 와인딩하여 젤리 롤 타입(jelly-roll type)의 극판군을 제조하고, 이 극판군을 원통형 전지 케이스에 넣은 후, 전해액을 주입한 전지를 말한다. 각형 전지는 상기 극판군을 각형 전지 케이스에 넣어서 제조한 전지를 말하며, 코인형 전지는 상기 극판군을 코인형 전지 케이스에 넣어서 제조한 전지를 말한다. 또한, 케이스의 재질에 따라 스틸 또는 A1 재질의 캔을 사용한 전지와 파우치(pouch) 전지로 구별할 수 있다. 캔 전지는 상기 전지 케이스가 스틸 또는 A1의 얇은 판으로 제조된 것으로 말하며, 파우치 전지는 비닐 백과 같은 다층 구조로 이루어진 1mm 이내 두께의 유연한 재질에 상기 극판군을 넣어 제조된 전지로서, 전지의 두께가 캔 전지에 비해 얇고, 유연한 구조를 갖는 전지를 말한다.

<12> 이러한 리튬 이차 전지는 최근 전자 기기가 소형화 및 경량화됨에 따라 점점 고용

량, 장수명 등의 전기 화학적 특성이 우수한 전지를 개발하기 위한 연구가 진행되고 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <13> 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 열적 안정성이 향상된 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공하는 것이다.
- <14> 본 발명의 다른 목적은 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

- <15> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1 내지 14로부터 선택되는 화합물을 포함하는 코어; 및 상기 코어 위에 하나 이상 형성된 금속 산화물 층을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다. 상기 금속 산화물 층은 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn 및 V으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 금속을 포함한다.

<16> [화학식 1]

<17> Li_xMnA_2

<18> [화학식 2]

<19> $Li_xMnO_{2-z}A_z$

<20> [화학식 3]

<21> $Li_xMn_{1-y}M'yA_2$

<22> [화학식 4]

<23> $Li_xMn_{1-y}M'yO_{2-z}A_z$

<24> [화학식 5]

<25> $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$

<26> [화학식 6]

<27> $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4-z}\text{A}_z$

<28> [화학식 7]

<29> $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}'_y\text{A}_4$

<30> [화학식 8]

<31> Li_xBA_2

<32> [화학식 9]

<33> $\text{Li}_x\text{BO}_{2-z}\text{A}_z$

<34> [화학식 10]

<35> $\text{Li}_x\text{B}_{1-y}\text{M}'_y\text{A}_2$

<36> [화학식 11]

<37> $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{A}_2$

<38> [화학식 12]

<39> $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{2-z}\text{A}_z$

<40> [화학식 13]

<41> $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}'_z\text{A}_2$

<42> [화학식 14]

<43> $Li_xNi_{1-y}Mn_yM_zA_\alpha$

<44> (상기 식에서, $0.95 \leq x \leq 1.1$, $0.01 \leq y \leq 0.1$, $0.01 \leq z \leq 0.5$, $0.95 \leq x' \leq 1$, $0.01 \leq y' \leq 0.5$, $0.01 \leq z' \leq 0.1$, $0.01 \leq \alpha \leq 0.5$ 이고, M'은 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr 및 V로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란타나이드 금속 중 하나 이상의 금속이고, M'은 Al, Cr, Co, Mg, La, Ce, Sr 및 V로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란타나이드 금속 중 하나 이상의 금속이며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되고, B는 Ni 또는 Co이다.)

<45> 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질에서, 상기 금속 산화물 층은 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga 및 B으로 이루어진 군에서 선택되는 둘 이상의 금속을 포함할 수도 있다. 또는, 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 상기 코어 위에 형성되고, Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga 및 B으로 이루어진 군에서 선택되는 금속을 하나 이상 포함하는 제 1 금속 산화물 층과 이 제 1 금속 산화물 층위에 형성되고, Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga 및 B으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 금속을 포함하는 제 2 금속 산화물 층을 포함할 수도 있다. 아울러, 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 상기 코어 위에 형성되고, Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga 및 B으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 금속을 포함하는 금속 산화물 층을 3개 이상 포함할 수도 있다.

<46> 본 발명은 또한, Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga 및 B으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 알록사이드 용액 또는 금속 수용액 하나 이상을 사용하여 상기 화학식 1 내지 14로부터 선택되는 화합물을 코팅하고; 상기 코팅된 화합물을 열처리

하는 공정을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

<47> 상기 코팅 및 열처리 공정은 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga 및 B으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 알록사이드 단일 용액 또는 이들의 혼합 용액으로 상기 리튬 금속 산화물을 1차 코팅하고, 1차 코팅된 리튬 금속 산화물을 1차 열처리하여 리튬 금속 산화물의 표면에 제 1 금속 산화물 층을 형성하고, 상기 제 1 금속 산화물 층이 형성된 리튬 금속 산화물을 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga 및 B으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 알록사이드 단일 용액 또는 이들의 혼합 용액으로 2차 코팅하고, 상기 2차 코팅된 리튬 금속 산화물을 2차 열처리하여 상기 제 1 금속 산화물 층위에 제 2 금속 산화물 층을 형성하는 공정으로 실시할 수 도 있다.

<48> 또한, 상기 코팅 및 열처리 공정은 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga 및 B으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 알록사이드 단일 용액 또는 이들의 혼합 용액을 세 종류 이상 사용하여 순차적으로 3회 이상 실시할 수 도 있다.

<49> 이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

<50> 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 상기 화학식 1 내지 14로부터 선택되는 화합물 코어와 이 코어 위에 하나 이상 형성된 금속 산화물 층으로 구성된다.

<51> 상기 금속 산화물 층은 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga 및 B으로 이루어진 군에서 선택되는 금속을 하나 이상 포함한 단일 층일 수도 있고, 금속을 하나 씩 또는 둘 이상 포함한 다중 층일 수도 있다.

<52> 본 발명의 양극 활물질을 제조하기 위해서는, 먼저 금속 알록사이드 용액 또는 금속 수용액을 제조한다. 상기 금속 알록사이드 용액은 알코올과 이 알코올에 대하여 0.1

내지 10 중량%에 해당하는 양의 금속을 혼합한 후, 이를 환류시켜 제조하거나, 또는 금속 알콕사이드를 알콜에 용해하여 제조할 수도 있다. 상기 금속으로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga 또는 B을 사용할 수 있다. Si을 함유하는 용액으로는 Aldrich사에서 시판하는 테트라오르토실리케이트(tetraortho silicate)를 사용할 수도 있고, 실리케이트를 에탄올에 용해하여 제조한 테트라오르토실리케이트를 사용할 수도 있다. 상기 금속 알콕사이드로는 금속 메톡사이드, 금속 에톡사이드 또는 금속 프로폭사이드를 사용할 수 있고, 상기 알코올로는 메탄올, 에탄올 또는 이소프로판올을 사용할 수 있다. 상기 금속 수용액은 바나듐 옥사이드(V_2O_5) 수용액을 사용할 수 있다. 바나듐 옥사이드 수용액은 물과 이 물에 대하여 0.1 내지 10 중량%에 해당하는 바나듐 옥사이드를 혼합한 후, 이를 환류시켜 제조할 수 있다.

<53> 상기 금속의 농도가 0.1 중량%보다 낮으면 금속 알콕사이드 또는 금속 수용액으로 상기 화학식 1-14의 화합물을 코팅하는 효과가 나타나지 않으며, 상기 금속의 농도가 10 중량%를 초과하면 코팅층의 두께가 너무 두꺼워져 바람직하지 않다.

<54> 이와 같이 제조된 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액으로 상기 화학식 1 내지 14로부터 선택되는 화합물을 코팅(encapsulation)한다.

<55> 상기 코팅 방법으로는 스퍼터링법, CVD(chemical Vapor Deposition)법, 침적법인 (impregnation)인 딥 코팅(dip coating)법 등 일반적인 코팅 방법을 사용할 수 있으나, 가장 간편한 코팅법인 단순히 분말을 코팅 용액에 담그었다가 빼내는 딥 코팅법을 사용하는 것이 바람직하다.

<56> 상기 코팅 공정은 금속 알콕사이드 단일 또는 이들의 혼합 용액, 또는 금속 수용액을 하나 이상 혼합한 용액을 사용하여 실시할 수도 있고, 금속 알콕사이드 단일 또는

혼합 용액, 또는 금속 수용액으로 1차 코팅한 후, 열처리하고 제 2 금속 알콕사이드 단일 또는 혼합 용액, 또는 금속 수용액으로 2차 코팅할 수도 있다. 또는, 서로 다른 3개 이상의 금속 알콕사이드 용액과 금속 수용액을 사용하여 코팅 공정을 순차적으로 3회 이상 실시할 수도 있다.

<57> 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액을 하나 이상 혼합하여 코팅 공정을 실시할 경우에는 사용하는 용액들을 동일 부피로 혼합한 것을 사용한다.

<58> 코팅 공정 횟수에 상관없이, 코팅을 실시한 이후에는 열처리 공정을 실시하며, 이 열처리 공정은 200 내지 800°C에서 1 내지 20시간 동안 실시한다. 더욱 균일한 결정성 활물질을 제조하기 위해 상기 열처리 공정은 건조 공기 흘리는(flowing) 조건 하에서 수행하는 것이 바람직하다. 이때 열처리 온도가 200°C보다 낮으면 코팅된 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액이 결정화되지 않으므로 이 활물질을 전지에 적용하면 리튬 이온의 이동이 방해를 받을 수 있다. 또한, 열처리 온도가 800°C보다 높으면 리튬의 증발 및 표면에 형성된 금속 산화물 층의 결정도가 높아져 Li^+ 의 이동에 문제가 있다. 아울러, 열처리 시간이 상기 범위를 벗어나는 경우에도 리튬의 증발 및 표면에 형성된 금속 산화물 층의 결정도가 높아져 Li^+ 의 이동에 문제가 있다.

<59> 상기 열처리 공정으로 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액이 금속 산화물로 변화된다. 따라서, 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액을 혼합하여 1회 코팅을 실시한 경우에는, 표면에 AB 산화물(A와 B는 각각 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga 및 B으로 이루어진 군에서 선택되며, 서로 동일하지 않음) 단일층이 형성되며, 2회 이상 코팅 공정을 실시한 경우에는, 표면에 A 산화물 층과 이 층 위에 형성된 B 산화물 층 등의 다중 층이 형성된다.

<60> 상기 공정으로 표면에 형성된, 금속 산화물 층의 두께는 1~100nm인 것이 바람직하다. 표면에 형성된 금속 산화물 층의 두께가 1nm 미만이면, 금속 산화물로 코팅함에 따른 효과가 미미하며, 두께가 100nm을 초과하면, 코팅층의 두께가 너무 두꺼워 바람직하지 않다.

<61> 열처리를 실시한 후, 얻어진 생성물을 로 내에서 약 200 내지 500°C로 냉각한 후, 대기 중으로 급속히 꺼내는, 즉 상온으로 급냉(quenching) 공정을 실시할 수 도 있고, 로 내에서 100°C 미만으로 냉각시켜 대기 중으로 꺼내는 서냉 공정을 실시할 수 도 있다

<62> 상기 화학식 1 내지 14로부터 선택되는 화합물은 상업적으로 유통되는 화합물을 사용할 수 도 있고, 다음과 같은 방법으로 제조된 화학식 1 내지 14로부터 선택되는 화합물을 사용할 수 도 있다.

<63> 리튬염 및 금속염을 원하는 당량비대로 혼합한다. 상기 리튬염으로는 일반적으로 망간계 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제조하는데 사용되는 것은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로 리튬 나이트레이트, 리튬 아세테이트, 리튬 하이드록사이드 등을 사용할 수 있다. 상기 금속염으로는 망간염, 코발트염, 니켈염 또는 니켈 망간 염을 사용할 수 있으며, 상기 망간염으로는 망간 아세테이트, 망간 디옥사이드 등을 사용할 수 있다. 상기 코발트염으로는 코발트 하이드록사이드, 코발트 나이트레이트 또는 코발트 카보네이트 등을 사용할 수 있으며, 니켈염으로는 니켈 하이드록사이드, 니켈 나이트레이트 또는 니켈 아세테이트 등을 사용할 수 있다. 상기 니켈 망간염은 니켈염과 망간염을 공침 방법으로 침전시켜 제조된 것을 사용할 수 있다. 금속염으로 망간염, 코발트염, 니켈염 또는 니켈 망간염과 함께 불소염, 황염 또는 인염을 함께 침전시킬 수

도 있다. 이 불소 염으로는 망간 플루오라이드, 리튬 플루오라이드 등이 사용될 수 있으며, 상기 황 염으로는 망간 설파이드, 리튬 설파이드 등을 사용할 수 있고, 상기 인염으로는 H_3PO_4 를 사용할 수 있다. 상기 망간염, 코발트염, 니켈염, 니켈 망간염, 불소염, 황염 및 인염이 상기 화합물에 한정되는 것은 아니다.

<64> 이때, 리튬염 및 금속염의 반응을 촉진하기 위하여, 에탄올, 메탄올, 물, 아세톤 등 적절한 용매를 첨가하고 용매가 거의 없어질 때까지(solvent-free) 몰타르 그라인더 혼합(mortar grinder mixing)을 실시할 수도 있다.

<65> 얻어진 혼합물을 약 400~600°C 온도에서 열처리하여 준 결정성(semi crystalline) 상태의 화학식 1 내지 14로부터 선택되는 화합물 전구체 분말을 제조한다. 열처리 온도가 400°C 보다 낮으면 리튬염과 금속염의 반응이 충분하지 않다는 문제점이 있다. 상기 1차 열처리 온도가 400°C보다 낮으면, 리튬 염과 금속염의 반응이 충분하지 않다. 또한 한 열처리하여 제조된 전구체 분말을 건조시킨 후, 또는 열처리 과정 후에 건조 공기를 불로잉(blowing)하면서 양극 활물질 전구체 분말을 상온에서 재혼합(remixing)시켜 리튬 염을 균일하게 분포시킬 수도 있다.

<66> 얻어진 준 결정성 전구체 분말을 700~900°C 온도로 약 10-15시간 동안 2차 열처리 한다. 2차 열처리 온도가 700°C보다 낮으면 결정성 물질이 형성되기 어려운 문제점이 있다. 상기 열처리 공정은 건조 공기 또는 산소를 불로잉하는(blowing) 조건하에서 1~5°C/분의 속도로 승온하여 실시하고, 각 열처리 온도에서 일정 시간 동안 유지한 후 자연 냉각하는 것으로 이루어진다.

<67> 이어서, 제조된 화학식 1 내지 14로부터 선택되는 화합물의 분말을 상온에서 재혼합(remixing)시켜 리튬 염을 더욱 균일하게 분포시킬 수도 있다.

<68> 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기한 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<69> (비교예 1)

<70> Nippon Chem사의 LiCoO₂ 분말과 슈퍼 P 카본 도전재 및 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더를 94 : 3 : 3 중량%의 질량비로 측정한 후 N-메틸피롤리돈 용매에 녹여서 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 Al-포일 위에 캐스팅하고 건조한 후 프레싱 하여 코인 전지용 양극 극판을 제조하였다.

<71> 제조된 양극 극판과 대극으로 리튬 금속을 사용하여 Ar-제거된(purged) 글로브 박스에서 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다. 이때 전해액은 1M LiPF₆가 용해된 에틸렌 카보네이트와 디메틸 카보네이트의 혼합 용매(1 : 1 부피비)의 표준 전해액을 사용하였다.

<72> (비교예 2)

<73> Al-이소프로록사이드 분말을 에탄올에 5 중량% 농도로 제조한 Al-이소프로록사이드 에탄올 용액을 제조하였다.

<74> Nippon Chem사의 LiCoO₂ 분말 100g을 상기 Al-이소프로록사이드 에탄올 용액에 첨가하고, 교반기로 약 10분간 저어 주어 상기 Al-이소프로록사이드 에탄올 용액이 LiCoO₂ 분말의 표면에 골고루 코팅될 수 있게 하였다. 이렇게 제조된 슬러리를 약 30분간 방치하여 슬러리와 Al-이소프로록사이드 에탄올 용액을 분리한 후, Al-이소프로록사이드 에탄올 용액을 제거하여, 슬러리만을 열처리용 로에 넣었다.

<75> 로에서 3°C/분의 승온 속도로 건조 공기를 흘리면서 300°C에서 10시간 열처리한 후

, 로 내에서 냉각시켰다. 로 온도가 약 200°C가 되면 열처리용 로를 공기 중으로 꺼내어 급냉 시킨 후 공기 중에 방치하여 온도가 상온이 되면 분말을 분쇄한 후 분급하여 최종적으로 양극 활물질 분말 제조를 완료하였다. 이렇게 제조한 양극 활물질 분말을 사용하여 비교예 1과 동일한 방법으로 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

<76> (비교예 3)

<77> 열처리 온도를 300°C에서 500°C로 변경한 것을 제외하고는 상기 비교예 2와 동일하게 실시하여 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

<78> (비교예 4)

<79> 열처리 온도를 300°C에서 700°C로 변경한 것을 제외하고는 상기 비교예 2와 동일하게 실시하여 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

<80> (실시예 1)

<81> 비교예 2에서 1차 열처리하여 제조한 알루미늄 산화물이 표면에 코팅된 코어/쉘 타입의 LiCoO_2 분말을 충분한 테트라에틸렌 오르토실리케이트(Aldrich사) 용액에 침지한 후 교반하여 2차 코팅을 하였다. 2차 코팅된 LiCoO_2 분말을 비교예 2에 기재된 방법과 동일한 방법으로 용액과 슬러리로 분리한 후, 슬러리만을 300°C에서 10시간 열처리하여 알루미늄 산화물이 표면에 형성되어 있는 분말에 2차 실리콘 산화물을 형성한 다중 층 LiCoO_2 분말을 합성하였다.

<82> 제조된 다중 층 LiCoO_2 분말을 이용하여 비교예 1과 동일한 방법으로 코인-타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

<83> (실시예 2)

<84> 비교예 3의 방법으로 제조된 알루미늄 산화물이 표면에 코팅된 코어/쉘 타입의 LoCoO_2 분말을 사용하고, 열처리 온도를 300°C 에서 700°C 로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 코인-타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

<85> (실시예 3)

<86> 비교예 4의 방법으로 제조된 알루미늄 산화물이 표면에 코팅된 코어/쉘 타입의 LiCoO_2 를 사용하고, 열처리 온도를 300°C 에서 500°C 로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 코인-타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

<87> (실시예 4)

<88> Al-이소프로포사이드 에탄을 용액 대신에, Al-이소프로포사이드 에탄을 용액과 테트라에틸렌오르토 실리케이트(tetraethyleneortho silicate) 용액을 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예 2와 동일하게 실시하였다.

<89> 상기 실시예 1 내지 4와 비교예 1 내지 4의 방법으로 제조된 리튬 이차 전지를 4.3V까지 0.1C-속도의 전류로 충전하였다. 충전이 완료된 전지를 글로브 박스에서 해체한 후, 극판에서 활물질만 10mg을 채취하여 시료로 사용하였다. 이 시료를 이용하여 $3^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 속도로 공기 분위기 하에서 25 내지 300°C 까지 DSC(differential scanning calorimetry) 스캔을 실시하여 양극 활물질의 열적 안정성을 측정하였다.

<90> 도 1은 실시예 1과 비교예 1의 DSC 측정 결과이며, 도 2는 실시예 4와 비교예 1의 DSC 측정 결과이다.

<91> DSC 분석은 충전된 양극 활물질의 열적 안정성을 확인하기 위해 실시한 것이다. 일반적으로 리튬 이차 전지의 안전성(safety)은 여러 가지 메카니즘에 의하여 진행되는

데, 특히 충전 상태에서 못으로 관통시키는 실험이 가장 중요한 안전성 실험 중의 하나로 알려져 있다. 이때 충전된 전지의 안전성에 영향을 미치는 인자로서 여러 가지가 있는데, 특히 충전된 양극과 이 극판에 함침되어 있는 전해액의 반응에 의한 발열 반응이 중요한 역할을 한다고 알려져 있다. 이러한 현상을 비교 판단하는 방법으로 코인 전지를 제조한 후, 일정 전위로 충전시켜 $Li_{1-x}CoO_2$ 의 상태로 만든 후 이 충전 상태의 물질에 대한 DSC 측정을 통하여 나타나는 발열 온도와 발열량 및 발열 커브의 결과를 바탕으로 안전성의 문제를 판단할 수 있다.

<92> 이를, $LiCoO_2$ 를 예를 들어 설명하면, $LiCoO_2$ 는 충전 상태에서 $Li_{1-x}CoO_2$ 의 구조를 가지게 된다. 이러한 구조를 가지는 활물질은 불안정하기 때문에 전지 내부의 온도가 높아지면 금속 즉, 코발트와 결합되어 있는 산소가 금속으로부터 유리된다. 유리된 산소는 전지 내부에서 전해액과 반응하여 전지가 폭발할 수 있는 기회를 제공할 가능성이 높다. 그러므로 산소 분해 온도와 이때의 발열량은 전지의 안정성을 나타내는 중요한 인자라 할 수 있다.

<93> 도 1에서 보듯이, 실시예 1은 발열 온도가 약 214°C인 것에 반해, 비교예 1은 발열 온도가 약 209°C로, 실시예 1의 양극 활물질이 비교예 1보다 높은 발열 온도를 갖고, 완만한 발열 커브를 갖음으로 열적 안정성이 우수함을 알 수 있다. 이때, 실시예 1과 비교예 1의 양극 활물질에 함침된 전해액량은 모두 0.006g이었고, 충전량은 161mAh/g이었다.

<94> 또한, 도 2에 나타낸 것과 같이, 실시예 4의 발열 온도는 234°C인데 반하여, 비교예 1은 225°C으로 실시예 4가 비교예 1보다 높은 발열 온도를 나타내므로 열적 안정성이 더 우수함을 알 수 있다.

<95> 이러한 결과는 LiCoO_2 분말이 하나 이상의 금속 알록사이드로 표면 처리되고 열처리됨으로써 하나 이상의 금속 산화물이 LiCoO_2 의 표면에 형성되어 LiCoO_2 의 결정 구조가 안정화된 것으로 해석할 수 있다. 즉, LiCoO_2 의 표면 결정 구조가 안정화되어 코발트와 산소의 결합이 안정해지는 것으로 추측된다. 또한, LiCoO_2 의 표면에 Al_2O_3 및 SiO_2 와 같은 금속 산화물 층을 형성시킴으로써 양극 활물질과 전해액과의 반응성이 억제되어 전해액의 산화 등이 감소하는 것으로 해석될 수 있다.

【발명의 효과】

<96> 상술한 바와 같이, 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 금속 산화물 층이 하나 이상 또는 둘 이상의 금속을 포함하는 산화물 층이 표면에 형성되어 있음에 따라 열적 안정성이 대폭 향상되고 따라서 전지 시스템에서의 안전성 향상에 큰 영향을 미치는 효과를 얻을 수 있었다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

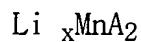
하기 화학식 1 내지 14로부터 선택되는 화합물을 포함하는 코어; 및

상기 코어 위에 하나 이상 형성된 금속 산화물 층

을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질로서,

상기 금속은 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga 및 B으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 금속인 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

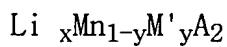
[화학식 1]



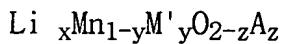
[화학식 2]



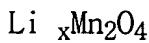
[화학식 3]



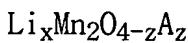
[화학식 4]



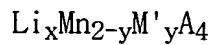
[화학식 5]



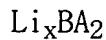
[화학식 6]



[화학식 7]



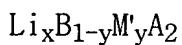
[화학식 8]



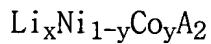
[화학식 9]



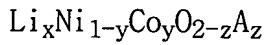
[화학식 10]



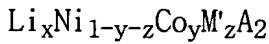
[화학식 11]



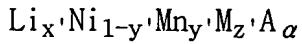
[화학식 12]



[화학식 13]



[화학식 14]



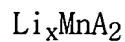
(상기 식에서, $0.95 \leq x \leq 1.1$, $0.01 \leq y \leq 0.1$, $0.01 \leq z \leq 0.5$, $0.95 \leq x' \leq 1$, $0.01 \leq y' \leq 0.5$, $0.01 \leq z' \leq 0.1$, $0.01 \leq \alpha \leq 0.5$)
고, M' 은 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr 및 V로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란타나이드

금속 중 하나 이상의 금속이고, M'은 Al, Cr, Co, Mg, La, Ce, Sr 및 V로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란타나이드 금속 중 하나 이상의 금속이며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되고, B는 Ni 또는 Co이다.)

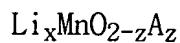
【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 양극 활물질은
 하기 화학식 1 내지 14로부터 선택되는 화합물을 포함하는 코어; 및
 상기 코어 위에 형성되고, Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga 및 B으로 이루어진 군에서 선택되는 둘 이상의 금속을 포함하는 금속 산화물 층을 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

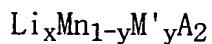
[화학식 1]



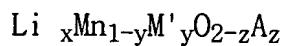
[화학식 2]



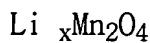
[화학식 3]



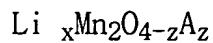
[화학식 4]



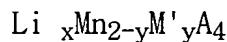
[화학식 5]



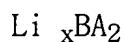
[화학식 6]



[화학식 7]



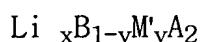
[화학식 8]



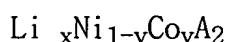
[화학식 9]



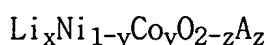
[화학식 10]



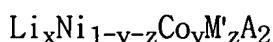
[화학식 11]



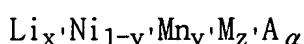
[화학식 12]



[화학식 13]



[화학식 14]

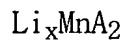
(상기 식에서, $0.95 \leq x \leq 1.1$, $0.01 \leq y \leq 0.1$, $0.01 \leq z \leq 0.5$, $0.95 \leq$

$x' \leq 1$, $0.01 \leq y' \leq 0.5$, $0.01 \leq z' \leq 0.1$, $0.01 \leq \alpha \leq 0.5$ 이고, M' 은 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr 및 V로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란타나이드 금속 중 하나 이상의 금속이고, M' 은 Al, Cr, Co, Mg, La, Ce, Sr 및 V로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란타나이드 금속 중 하나 이상의 금속이며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되고, B는 Ni 또는 Co이다.)

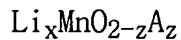
【청구항 3】

제 1 항에 있어서, 상기 양극 활물질은 하기 화학식 1 내지 14로부터 선택되는 화합물을 포함하는 코어; 및 상기 코어 위에 차례로 형성되고, Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga 및 B으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 금속을 포함하는 금속 산화물 층을 두 개 이상 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

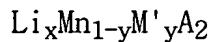
[화학식 1]



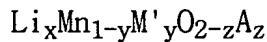
[화학식 2]



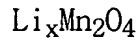
[화학식 3]



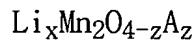
[화학식 4]



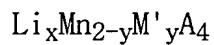
[화학식 5]



[화학식 6]



[화학식 7]



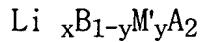
[화학식 8]



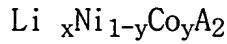
[화학식 9]



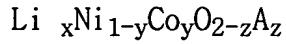
[화학식 10]



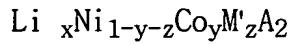
[화학식 11]



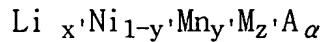
[화학식 12]



[화학식 13]



[화학식 14]



(상기 식에서, $0.95 \leq x \leq 1.1$, $0.01 \leq y \leq 0.1$, $0.01 \leq z \leq 0.5$, $0.95 \leq x' \leq 1$, $0.01 \leq y' \leq 0.5$, $0.01 \leq z' \leq 0.1$, $0.01 \leq \alpha \leq 0.5$ 이고, M'은 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr 및 V로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란타나이드 금속 중 하나 이상의 금속이고, M은 Al, Cr, Co, Mg, La, Ce, Sr 및 V로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란타나이드 금속 중 하나 이상의 금속이며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되고, B는 Ni 또는 Co이다.)

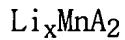
【청구항 4】

Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga 및 B으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 알록사이드 용액 또는 금속 수용액 하나 이상을 사용하여 하기 화학식 1 내지 14로부터 선택되는 화합물을 코팅하고;

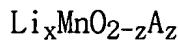
상기 코팅된 화합물을 열처리하는

공정을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

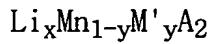
[화학식 1]



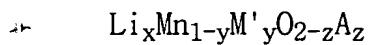
[화학식 2]



[화학식 3]



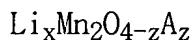
[화학식 4]



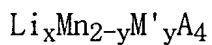
[화학식 5]



[화학식 6]



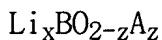
[화학식 7]



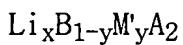
[화학식 8]



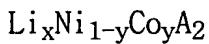
[화학식 9]



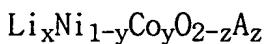
[화학식 10]



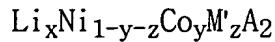
[화학식 11]



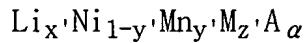
[화학식 12]



[화학식 13]



【화학식 14】



(상기 식에서, $0.95 \leq x \leq 1.1$, $0.01 \leq y \leq 0.1$, $0.01 \leq z \leq 0.5$, $0.95 \leq x' \leq 1$, $0.01 \leq y' \leq 0.5$, $0.01 \leq z' \leq 0.1$, $0.01 \leq \alpha \leq 0.5$ 이고, M' 은 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr 및 V로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란타나이드 금속 중 하나 이상의 금속이고, M '은 Al, Cr, Co, Mg, La, Ce, Sr 및 V로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란타나이드 금속 중 하나 이상의 금속이며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되고, B는 Ni 또는 Co이다.)

【청구항 5】

제 4 항에 있어서, 상기 열처리 공정은 200 내지 800°C에서 1 내지 20시간 동안 실시하는 것인 제조 방법.

【청구항 6】

제 4 항에 있어서, 상기 열처리 공정은 건조 공기를 흘리는 분위기에서 실시하는 것인 제조 방법.

【청구항 7】

제 4 항에 있어서, 상기 코팅 공정은 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga 및 B으로 이루어진 군에서 선택되는 금속 알록사이드 용액 둘 이상을 혼합한 용액을 사용하여 실시하는 것인 제조 방법.

【청구항 8】

제 4 항에 있어서, 상기 코팅 및 열처리 공정은 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga 및 B으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 알록사이드 단일 용액 또는 이들의 혼합 용액으로 상기 리튬 금속 산화물을 1차 코팅하고;

1 차 코팅된 리튬 금속 산화물을 1차 열처리하여, 리튬 금속 산화물의 표면에 제 1 금속 산화물 층을 형성하고;

상기 제 1 금속 산화물 층이 형성된 리튬 금속 산화물을 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga 및 B으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 알록사이드 단일 용액 또는 이들의 혼합 용액으로 2차 코팅하고;

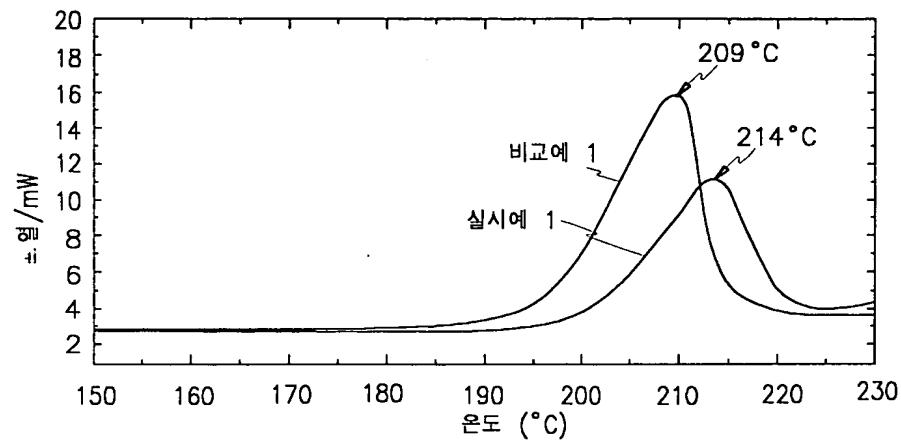
상기 2차 코팅된 리튬 금속 산화물을 2차 열처리하여 상기 제 1 금속 산화물 층 위에 제 2 금속 산화물 층을 형성하는 공정으로 실시하는 것인 제조 방법.

【청구항 9】

제 4 항에 있어서, 상기 코팅 및 열처리 공정은 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga 및 B으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 알록사이드 단일 용액 또는 혼합 용액을 세 종류 이상 사용하여 순차적으로 3회 이상 실시하는 것인 제조 방법.

【도면】

【도 1】



【도 2】

